2024铝合金表面无铬硅烷膜的制备与性能研究

周石磊[1]，董宇[2]，蔡文娟[1]，刘少毅[1]，乔永莲[1]，李庆鹏[3]，刘建国[3]，严川伟[3]
1 沈阳飞机工业(集团)有限公司，辽宁沈阳 110850；
2 中国人民解放军驻沈阳飞机工业(集团)有限公司军代表室，辽宁沈阳 110034
3 中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护实验室，沈阳 110016

摘要：采用硅烷A-187为前驱体，制备了一种应用于2024铝合金基体表面的无铬硅烷转化膜。通过扫描电子显微镜（SEM）、能谱（EDS）、表面分析系统（XPS）、中性盐雾试验、动电位极化曲线和电化学阻抗谱对硅烷膜的表面/截面形貌、成分及耐蚀性能进行了表征和分析。结果表明：制备的无铬硅烷水解液处理后的2024铝合金具有优异的耐蚀性能，中性盐雾试验168h，无腐蚀产物产生，硅烷膜使铝合金的腐蚀电位正移154mV；硅烷膜下基体腐蚀反应的阻抗值随浸泡时间逐渐升高，说明硅烷膜可以有效抑制基体的腐蚀，为2024铝合金提供良好防护。

关键词：2024铝合金；硅烷膜；水解液；耐蚀性

中图分类号：

Preparation and Performances of Silane Film on 2024 Aluminum Alloy

ZHOU Shilei[1]，DONG Yu[2]，CAI Wenjuan[1]，LIU Shaoyi[1]，QIAO Yonglian[1]，LI Qingpeng[3]，LIU Jianguo[3]，YAN Chuanwei[3]

1. AVIC Shenyang Aircraft Corporation, Shenyang 110850,China

2. PLA Military Representative Office in Shenyang Aircraft Industries(Group)Co. , Ltd. , Shenyang 110034, China

3. Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016,China

Abstract: A novel non-chromium silane film on 2024 aluminum alloy for aircraft applications was prepared, the silane hydrolysate based on A-187 as precursors. The corrosion resistance of the coatings was investigated using potentiodynamic measurement, NSS test, AC impedance spectra. The composition of the coatings were determined with EDS，XPS. The morphologies of the coatings were observed with scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the non-chromium silane film had excellent corrosion resistance and there were no obvious corrosion observed after 168h salt spray test. The silane film corrosion potential (Ecorr) increased 154mv compared with the untreated, and the resistance of the film increased gradually with the immersion time. It indicated that the silane film can effectively inhibit corrosion of the 2024 substrate, and provide good protection for 2024 aluminum alloy.

Keywords: 2024 aluminum alloy; silane film; hydrolysate; corrosion resistance

1.前言

2024 铝合金由于具有延展性好、强度高、比重低、耐热性好等优越性能广泛用于航空航天、电子等工业领域。但 $CuAl_2$ 和 Al_2CuMg 等富铜相的存在使其耐蚀性能明显下降，因此工业上常采用铬酸盐化学转化作为航空铝合金表面的有效处理工艺技术，具有成本低、操作及维护方便，膜层防护性能好，且易与有机涂层配套等特点，已经形成了基于铬酸盐化学转化处理、有机涂层配套的军标体系[1,2]。

近年来，随着人们对环保、清洁生产等意识的逐渐增强和提高，六价铬作为一种致癌物种，已被 RoHS 指令等环保法规明令禁止[3]。所以无论从环保安全角度，还是未来的发展趋势，六价铬都将会被无铬的环保化处理技术/产品所取代。为此，许多研究者一直在寻找环境友好，节能高效，对人体无害的铝合金表面处理技术。但目前尚无一种无铬化技术能够完全替代铬酸盐处理工艺，尤其是在含 Cu 量较高的 2 系和 7 系铝合金表面[4-9]。

硅烷偶联剂因其独特的结构，能够明显改善金属与无机、有机相的界面粘结性能，使得硅烷处理技术在金属材料表面工程方面具有广阔的发展前景，已经受到国内外研究者的极大关注[10-14]。本文采用硅烷化技术对 2024 铝合金表面进行处理，在 2024 铝合金表面获得了具有一定缓蚀防护性能的硅烷膜，对膜层的形貌、盐雾性能以及电化学防护机制进行分析研究，旨在开发出取代六价铬转化的铝合金表面处理技术，形成无毒或低毒的生产工艺，逐步淘汰六价铬氧化工艺，实现生产中六价铬的零排放。

2. 实验方法

试样材料为 1mm 厚的 2024 铝合金板，主要成分（质量分数，%）如下：Si 0.13，Fe 0.28，Cu 4.65，Mn 0.56，Mg 1.63，Zn ＜0.2，Cr ＜0.1，Ti ＜0.1，余量 Al。中性盐雾试验试样尺寸为 100mm×50 mm，电化学性能测试试样尺寸为 50mm×50 mm。2024 铝合金样片分别用 400#，800#，、1000#水磨砂纸逐级打磨，然后经碱洗（NaOH 25g/L，Na_2CO_3 20g/L，Na_2SiO_3 5g/L，表面活性剂 1g/L，水余量）常温 3～5min，酸洗（HF10g/L，H_2SO_4 60g/L，HNO_3 10g/L，HCl 10g/L，水余量）常温 3～5min，然后大量去离子水冲洗并用吹风筒吹干，之后将试样浸入硅烷水解液中 1～3 min，取出甩掉多余液体，放入烘箱中固化成膜（150℃/40min），取出即可得到硅烷膜。

硅烷水解液的组分及含量为硅烷 A-187 3~15g/l，乙醇 10~25g/l，缓蚀剂水杨酸 1~3g/l，促进剂 1~3g/l，氧化剂 2.0～3.0 g/L，转化液的 pH 值在 3~5 之间。

采用 XL-30FEG 型号的场发射扫描电镜(SEM)进行 形貌分析，并辅以能谱分析（EDS）对转化膜的成分进行分析，采用 ESCALAB250 型 X 射线光电子能谱仪（XPS）分析物质组成，动电位极化曲线采用 M273 恒电位仪及 M352 软件进行测试，扫描速度为 50mV/min，测试采用三电极体系，参比电极为饱和甘汞电极，辅助电极为铂片，以转化膜处理的铝合金为研究电极，电极面积为 1.77cm^2，腐蚀介质为 5%NaCl 水溶液。采用 C-View 软件进行数据分析。

阻抗谱测试采用 M273 恒电位仪及 5210 锁相放大器组成的 M398 电化学阻抗测量系统，测试频率范围为 10^{-2}~10^5Hz。正弦交流波信号的振幅为 10mV。测试采用三电极体系，参比

电极为饱和甘汞电极，辅助电极为铂片，以转化膜处理的铝合金为研究电极，电极面积为 $3.14cm^2$，腐蚀介质为 5%的 NaCl 水溶液。每次测试前需待开路电位（OCP）稳定后再进行测试。阻抗数据经计算机采集后，用 Z-View 软件进行数据处理。

中性盐雾实验采用 HDYW-120 型号盐雾箱根据 GB/T 10125-2012 进行。腐蚀介质为 5%NaCl 溶液，按标准进行配制。试样进行盐雾实验之前，需进行标号，经过表面处理后的试样进行封样，定期取样拍照。

3 结果与讨论

3.1 SEM 形貌分析

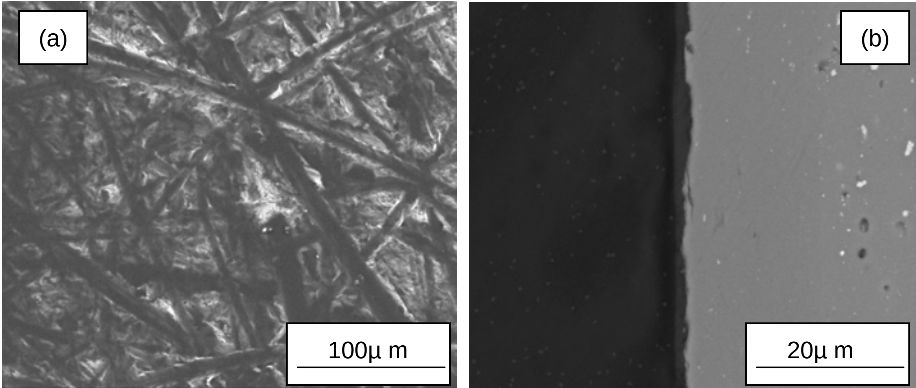
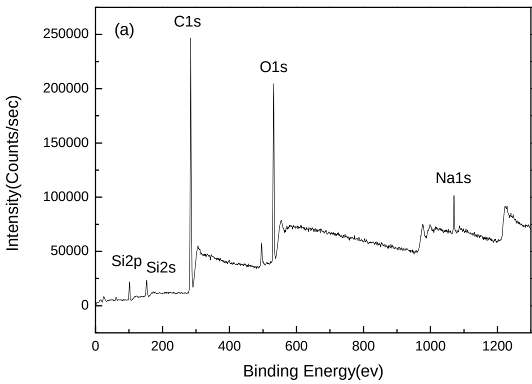


图 1 2024 铝合金表面硅烷膜 SEM 像

Fig.1 SEM images of AA2024 with the silane film（a: surface；b: cross section）

图 1 示出 2024 铝合金表面硅烷膜的微观形貌照片。铝合金表面覆盖的硅烷膜较薄（约 3~5μm）（图 1b），可以清晰的看到 2024 铝合金表面因前处理而产生的划痕（图 1a）。硅烷膜的膜层致密、连续，与基体结合良好。



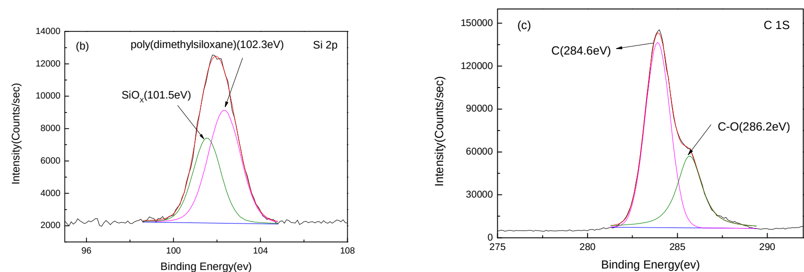


图 2 2024 铝合金表面硅烷膜 XPS 分析

批注 [w1]: 中英文图题过于简单

Fig.2 XPS spectrum of AA2024 with the silane film（a:silane film; b: Si 2p; c: C 1s）

为了进一步研究转化膜的物质组成，探讨硅烷膜的形成机理，采用 XPS 对硅烷膜进行分析。图 2a 为硅烷膜的 XPS 全谱图，由图可知硅烷膜表面主要含有 C、O、Si、Al、Na 等元素，其中元素 Si 与 C 是硅烷膜的主要成分，因此分别对 Si 2p 和 C 1s 的精细扫描 XPS 谱图进行了分峰拟合（图 2b 和 c）。图 2b 中 Si 2p 的峰可分解为 2 个峰，分别位于 101.5 eV、102.3 eV 处，分别归属于硅氧基和水解不完全而留下的硅氧烷基团[12]。图 2c 中 C 1s 的峰可分解为 2 个峰，分别位于 284.6 eV、286.2 eV 处，其中 284.6 eV 处属于污染碳，286.2 eV 归属于硅烷水解后的碳氧基[12]。

3.2 中性盐雾实验

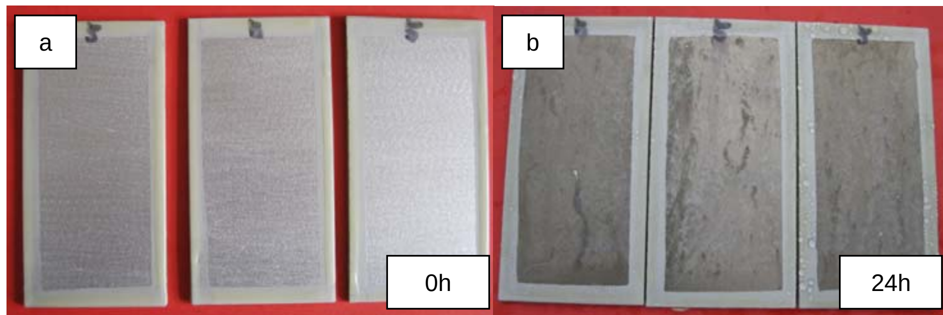


图 3 2024 铝合金基体 24h 中性盐雾实验前后照片

Fig.3 Photograph of 2024 aluminum alloy after NSS test for 24h（a :0h；b:24h）

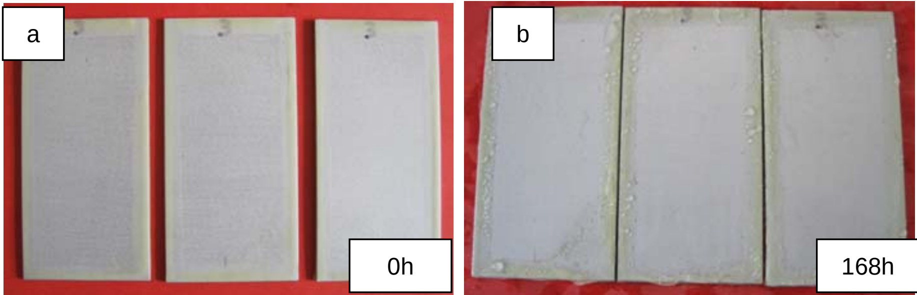


图 4　硅烷膜样品 168h 中性盐雾实验前后照片

Fig.4 Photograph of the silane film before and after NSS test for168h（a:0h；b:168h）

图 3 可以看出，未经处理的 2024 铝合金基体经过 24h 中性盐雾实验，就已经出现大量的黑色和白色的腐蚀产物，裸铝的耐蚀性能较差。而硅烷膜处理的铝合金试样，经过 168h 中性盐雾试验，表面无腐蚀产物产生，且硅烷膜无鼓泡，变色等现象，对 2024 铝合金呈现出较好的防护性能（图 4）。

3. 3 动电位极化曲线分析

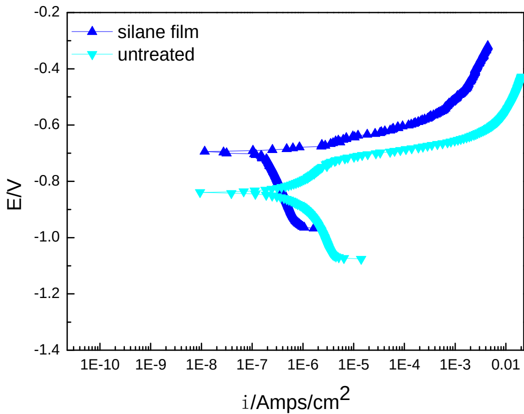


图 5 样品在 5%NaCl 溶液中的极化曲线

Fig.5 Polarization curves for the different samples in 5% NaCl solution

表 3 2024 铝合金基体及硅烷膜的极化曲线参数

批注 [w2]: 表题过于简单

Table.3 Electrochemical parameters obtained from polarization curves for untreated and silane film

	$R_p(\Omega)$	E_{corr} (V)	I_{corr}(A)

silane film	1.35 E4	-0.70	1.93 E-6
untreated	1.36 E4	-0.85	1.91 E-6

图 5 和表 3 为硅烷膜和基体在 5% NaCl 溶液中的极化曲线与拟合参数。可以看出，尽管硅烷膜的腐蚀电流未有明显降低，但硅烷膜的腐蚀电位较基体升高了 154mV。腐蚀电位升高，表明基体铝合金发生腐蚀的倾向明显降低。这主要是由于硅烷膜对溶液中的腐蚀介质（水、氧气和离子等）起到很好的阻挡作用，能明显降低腐蚀介质向金属基体的扩散速度，从而导致金属的腐蚀电位升高，有效抑制了金属基体腐蚀反应的发生和发展，增强了基体的抗腐蚀能力[13]。

3.4 电化学阻抗谱（EIS）分析

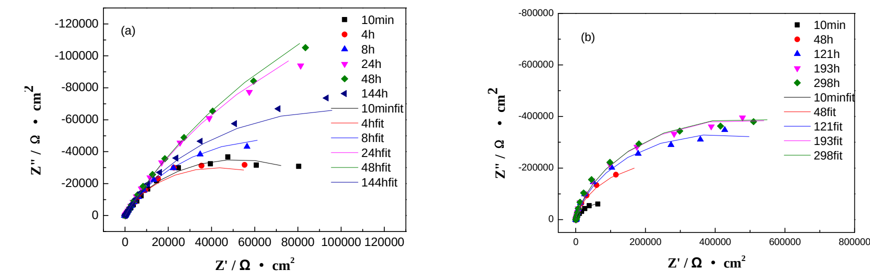
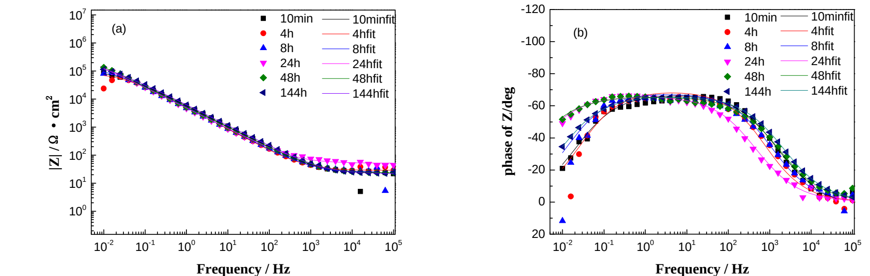


图 6 样品在 5%NaCl 中不同浸泡时期的典型 Nyquist 图

Fig.6 Nyquist plot for specimen in 5% NaCl solution with different immersion time

（a: untreated; b: silane film）



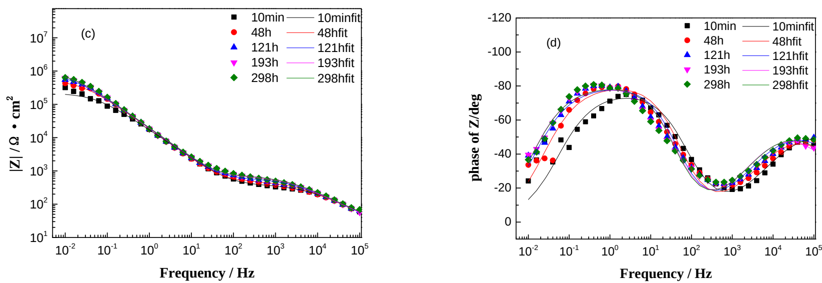


图 7 样品在 5%NaCl 中不同浸泡时期的典型 Bode 图

Fig.7 Bode plot for silane film in 5% NaCl solution with different immersion time

（a,b: untreated；c,d: silane film）

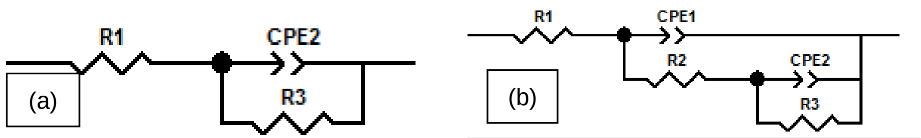


图 8 2024 铝合金基体及硅烷膜的等效电路

Fig.8 Electrical equivalent circuit for untreated and silane film

（a: untreated；b: silane film）

表 4 2024 铝合金基体电化学阻抗拟合参数

Table.4 Electrochemical parameters obtained from AC impedance spectra for untreated 2024

	R1 / Ω cm²	CPE1-T / Fcm⁻²	CPE1-P / -	R3 / Ω cm²
10min	23.17	4.39E-5	0.75	1.04 E5
4h	28.24	4.72E-6	0.77	8.65 E4
8h	26.37	4.88E-5	0.76	1.41 E5
24h	51.36	5.40E-5	0.74	4.53 E5
48h	22.86	4.93E-5	0.73	5.37 E5
144h	21.51	4.11E-5	0.74	2.01 E5

表 5 硅烷膜交流阻抗拟合参数

Table.5 Electrochemical parameters obtained from AC impedance spectra for silicane film

	R1/ Ω cm^2	CPE1-T / F cm^{-2}	CPE1-P / -	R2 / Ω cm^2	CPE2-T / Fcm^{-2}	CPE2-P / -	R3 / Ω cm^2
10min	7.68	2.20E-6	0.67	405.7	1.00E-5	0.88	1.68 E5
48h	16.18	1.97E-6	0.69	504.6	8.32E-6	0.93	5.34 E5
121h	13.14	2.17E-6	0.68	625.6	8.21E-6	0.93	8.43 E5
193h	20.51	1.84E-6	0.70	700.8	8.26E-6	0.92	9.69 E5
298h	17.52	1.91E-6	0.69	736.7	7.96E-6	0.93	9.86 E5

对浸泡初期的阻抗变化行为进行研究，有助于弄清硅烷膜层对铝合金基体的防护机制。硅烷膜的 Nyquist 图为两个弧（图 6b），Bode 图中呈现出明显的两个时间常数（图 7d）。第一个弧在高频区，反映膜层阻抗信息，第二个弧在低频区，反映膜层下基体腐蚀的信息。采用图 8b 的等效电路图进行拟合，结果列于表 5。其中，R1 为溶液电阻；CPE1-T 为膜层电容；R2 为膜层电阻；CPE2-T 为膜层和基体间双电层电容；R3 为膜下金属腐蚀过程的电荷转移电阻。CPE1-P 和 CPE2-P 为无量纲的指数，在 0-1 之间[3]，当 CPE1-P 或 CPE2-P 等于 0 时，CPE1-T 或 CPE2-T 还原为纯电阻 R，当 CPE1-P 或 CPE2-P 等于 1 时，CPE1-T 或 CPE2-T 变为纯电容 C[16]。

裸铝合金的 Nyquist 图为单一弧（图 6a），Bode 图中也呈现出单一的时间常数（图 7b），为基体铝合金腐蚀的阻抗反映。故采用图 8a 的等效电路图进行拟合，结果列于表 4。

对于裸铝合金，腐蚀过程可分析为：由于表面存在较为致密的氧化膜对基体的保护作用，浸泡 10min 时，基体腐蚀的电荷转移电阻 R3 相对较高；浸泡 4h，随着腐蚀介质的不断渗入，氧化膜遭到破坏，R3 降低，此时铝合金已经发生了明显腐蚀；浸泡 8h，由于新的氧化膜生成和腐蚀产物的阻挡作用，R3 又有所升高；随着浸泡时间的增加，不断有氧化膜的溶解和新氧化膜的生成，R3 持续增加，膜层电阻在 48h 达到最大值；当继续浸泡 144h 时，由于新生产的氧化膜被腐蚀介质破坏，不能为基体提供有效防护，R3 下降。这种阻抗的演变过程与一些具有六价铬钝化特性的防护体系类似[17]。

对于硅烷膜体系，由于膜层较薄，在浸泡 10min 时，腐蚀介质就已经开始向硅烷膜中渗透，Nyquist 图表现为高频部分膜的阻抗 R2，和低频部分膜下的腐蚀反应的电荷转移电阻 R3，R3 要明显高于 R2 近 3 个数量级，说明硅烷膜可以有效抑制基体的腐蚀反应。且随着浸泡时间的延长，R2 和 R3 均逐渐增大，这是由于硅烷膜中加入的缓蚀剂水杨酸[13]，当腐蚀介质到达基体表面后，可在界面处能不断的与基体铝合金生成保护性产物，持续抑制基体的腐蚀反应[14, 15]，同时使得硅烷膜的阻挡性防护作用也逐渐增强（R2 升高）。因此在 Bode 图中（图 7c），硅烷膜的模值|Z|也要高于裸铝的模值，尤其当浸泡时间为 298h 时，R3 更是达到了 9.86 E5，说明此时膜层仍具有较好的耐蚀性能。

4 结论

1) 以硅烷 A-187 为前驱体，在 2024 铝合金表面制备了无铬硅烷膜，经 168h 中性盐雾试

验后，表面无明显腐蚀产物产生，表现出较好的耐蚀性能。

2) 扫描电子显微镜（SEM）、能谱（EDS）及 XPS 的表征和分析表明：制备的硅烷膜，膜层均匀平整，无明显缺陷；硅烷膜主要由 C，O，Si 组成。

3) 硅烷膜有效的提高了铝合金的腐蚀电位（正移 154mV），膜下基体腐蚀反应的阻抗值随浸泡时间呈逐渐升高的趋势，表明硅烷膜可以有效抑制基体的腐蚀，提高 2014 铝合金的耐蚀性。

参考文献

[1] 刘希燕，蒋健明，陈正涛等. 铝合金防腐保护研究进展[J]. 现代涂装与涂料，2007, 10(12) :11.

[2] 胡敏英, 时君伟, 高聪敏. 铝合金表面防腐处理技术研究[J]. 技术工程, 2010(2):36.

[3] Yu H, Chen B, Wu H, et al. Improved electrochemical performance of trivalent-chrome coating on Al 6063 alloy via urea and thiourea addition[J]. Electrochim. Acta, 2008, 54(2):720.

[4] 胡吉明，刘倞，张金涛等. 铝合金表面ETSB硅烷化处理研究[J]. 金属学报，2004, 40(11):1189.

[5] 郭增昌, 王云芳, 王汝敏. 铝合金表面不同硅烷化预处理的耐蚀性研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(3):172.

[6] 李红玲, 刘双枝. 金属表面无铬替代处理技术的研究进展[J]. 表面技术, 2013, 42(2): 112.

[7] 汪亮, 宣天鹏, 周赟等. 铝合金表面新型硅烷膜的制备及表面形貌研究[J]. 电镀与精饰, 2012, 34(3):13.

[8] Hamdy A S, Butt D P. Environmentally compliant silica conveR1ion coatings prepared by sol-gel method for aluminum alloys[J].. Surf. Coat. Technol., 2006,20: 401.

[9] Recloux I, Mouanga M, Druart M E,et al. Silica mesoporous thin films as containeR1 for benzotriazole for corrosion protection of 2024 aluminium alloys[J]. Appl. Surf. Sci., 2015,346 :124.

[10] 徐以兵, 何德良, 周舟等. 表面活性剂对铝合金表面电化学沉积硅烷膜层的影响[J]. 表面技术, 2008, 37(3):1.

[11] 陈雷, 陈国辉, 江文辉等. Si-69应用于2024铝合金表面硅烷化防腐蚀处理的工艺研究[J]. 表面技术, 2012, 41(1):79.

[12] Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E, et al. Handbook of X-ray Photo-electron Spectroscopy[M], 2nd ed, Minnesota: Physical Electronics Division, 1992.

[13] 李庆鹏, 艾瑞东, 刘建国等. 不同钝化剂对锌铝混合粉的析氢抑制及无铬达克罗性能影响[J].腐蚀科学与防护技术,2011,23(2):121

[14] 张金涛，潘亮，李春东. LY12铝合金表面硅烷杂化膜的电化学性能研究[J]. 电镀与涂饰, 2008, 27(9):22.

[15] 张金涛, 杨春勇, 潘亮等. 2A12铝合金表面铈盐掺杂硅烷杂化膜在3.5%NaCl溶液中耐蚀性能的电化学研究[J].金属学报, 2008,44(11):1372
[16] 曹楚南,张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 第一版, 北京:科学出版社, 2002:26
[17] Liu J G, Yan C W. Electrochemical characteristics of corrosion behavior of organic/Dacromet composite systems pretreated with gamma-aminopropyltriethoxysilane [J]. Surf. Coat. Technol., 2006,200:4976.

作者简介：周石磊，1982，男，工程师，

通讯作者：乔永莲(，研究方向为材料化学与电化学，邮箱：qiaoyonglian80@163.com。